

Practitioner's Docket No. HOE96/F319CON

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Schwertfeger et al.

Application No.: 09/817,459

Group No.: 1712

Filed: 03/26/01

Examiner: Lovering, R.D.

For: **Organically Modified Aerogels, Method for Their Production by Surface Modification of the Aqueous Gel Without Previous Solvent Exchange and Subsequent Drying and the Use Thereof**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: DE

Application Number: 196 48 798.6

Filing Date: 11/26/96

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. section 1.10a)

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as express mail No. EV159077444US in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: 24 January 2003

Signature

Rachelle Chen
(type or print name of person certifying)

Date: 24 January 2003

[Signature]

Peter D. McDermott
Registration No. 29,411
Banner & Witcoff, Ltd.
28 State Street, 28th Floor
Boston, MA 02109
1-617-720-9600

(Transmittal of Certified Copy--page 1 of 1)



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



RECEIVED
JAN 30 2003
TC 1700

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 196 48 798.6

Anmeldetag: 26. November 1996

Anmelder/Inhaber: Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
Frankfurt am Main/DE

Erstanmelder: Hoechst Aktiengesellschaft,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten
Aerogelen durch Oberflächenmodifikation des wäßri-
gen Gels (ohne vorherigen Lösungsmitteltausch) und
anschließender Trocknung

IPC: C 01 B, B 01 J, F 16 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. September 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

Dr. Schwetfeger
26.11.96/CS



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Beschreibung

| |
|--|
| Herrn / Frl. <i>Dr. Fritz Schwetfeger</i> |
| mit der Bitte um Mitteilung, ob Sie mit dem Anmeldeungs-text einverstanden sind. |
| HOE 96/F 319 <i>Dr. DKW</i> |
| ZENTRALE PATENTABTEILUNG |
| Datum: <i>13.12.96</i> |
| Unterschr.: |

- 5 Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen durch Oberflächenmodifikation des wäßrigen Gels (ohne vorherigen Lösungsmittel-tausch) und anschließender Trocknung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue organisch modifizierte Aerogele, ein

- 10 Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

- Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial, wie z.B. in der EP-A-0 171 722
- 15 beschrieben.

- Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und
- 20 Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel
- 25 vielfach auch als Xerogel.

- Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

30

Darüber hinaus kann man Aerogele entsprechend dem Typ des Gelgerüsts grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S. Kistler, Nature 1931, 127, 741). Diese ersten Aerogele wurden aus Wasserglas und einer Säure als Ausgangsmaterialien hergestellt. Dabei wurde das Wasser in den so erhaltenen Naßgelen gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht und dieses Lyogel anschließend überkritisch getrocknet. Auf diese Weise wurden hydrophile Aerogele erhalten (US-A-2,093,454).

Bis heute wurden eine ganze Reihe unterschiedlichster anorganischer Aerogele hergestellt. So konnten z. B. SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, ZrO_2 -, SnO_2 -, Li_2O -, CeO_2 - und V_2O_5 - Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C. Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 765ff).

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele bekannt. In der Literatur findet man z. B. organische Aerogele auf der Basis von Resorcin/Formaldehyd,

Melamin/Formaldehyd oder Resorcin/Furfural (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221, US-A-5,508,341, RD 388047, WO 94/22943 und US-A-5,556,892). Darüber hinaus sind auch noch organische Aerogele aus Polyisocyanat (WO 95/03358) und Polyurethanen (US-A-5,484,818) bekannt. Dabei geht man, wie zum Beispiel in der US-A-5,508,341 beschrieben, von Ausgangsmaterialien wie Formaldehyd und Melamin in Wasser gelöst aus, bringt diese durch geeignete Katalysatoren miteinander zur Reaktion, tauscht das Wasser in den Poren des gebildeten Gels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel aus und trocknet anschließend überkritisch.

Anorganische Aerogele können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden.

Zum einen können SiO_2 -Aerogele beispielsweise durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-0 396 076, der WO 92/03378 und der WO 95/06617 bekannt.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Gelen, bei dem diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO_2 -Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt

- 5 Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, durch Umsetzung mit Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt
- 10 Methylchlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60 % erreicht werden. Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren wird
- 15 ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkoholischen Lösung, die die zur Reaktion notwendige Menge Wasser enthält, mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu

20 erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

- 25 Eine nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung von SiO_2 -Aerogelen erreicht werden.

- 30 Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel

umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren wird z.B. in der EP-A-0 658 513 offenbart.

Bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel fallen zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten SiO_2 -Gele durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern.

In der DE-C-195 02 453 wird die Verwendung eines chlorfreien Silylierungsmittels beschrieben. Dazu wird beispielsweise ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, silikatisches Lyogel vorgelegt und mit einem chlorfreien Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei vorzugsweise Methylisopropenoxysilane ($\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden.

Durch die Verwendung der chlorfreien Silylierungsmittel wird zwar das Problem der Bildung von HCl gelöst, jedoch stellen die verwendeten, chlorfreien Silylierungsmittel einen sehr hohen Kostenfaktor dar.

In der WO 95/06617 und in der DE-A-195 41 279 werden Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure-Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen offenbart.

In der WO 95/06617 werden die Kieselsäure-Aerogele durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen,

wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels, erhalten.

- 5 In der DE-A-195 41 279 werden ähnlich, wie in der WO 95/06617 beschrieben, Kieselsäure-Aerogele hergestellt und anschließend unterkritisch getrocknet.

Bei beiden Verfahren führt jedoch der Verzicht auf chlorhaltige Silylierungsmittel nur zu einem Aerogel mit über Sauerstoff gebundenen hydrophoben

- 10 Oberflächengruppen. Diese sind in einer wasserhaltigen Atmosphäre recht leicht wieder abspaltbar. Dadurch ist das beschriebene Aerogel nur kurzfristig hydrophob.

Allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Darstellung von Aerogelen mit einer Dichte von weniger als $< 300 \text{ kg/m}^3$ ist gemeinsam, daß das

- 15 Wasser vor der Trocknung gegen ein organisches Lösungsmittel oder CO_2 ausgetauscht wird. Bei der überkritischen Trocknung wird zuvor das Wasser aus den Poren des Hydrogels gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht, damit das Wasser im überkritischen Zustand nicht das Netzwerk an- oder auflöst. Bei der Herstellung durch unterkritische Trocknung erfolgt vor der notwendigen
- 20 Oberflächenmodifikation ebenfalls ein Austausch des Wassers im Hydrogel gegen ein organisches Lösungsmittel. Dies war nach Ansicht der Fachwelt notwendig, da sich beispielsweise im Falle von Silylierungsmitteln entweder die Silylierungsmittel nicht in Wasser lösen und daher nicht über die Wasserphase, in der sich
- 25 üblicherweise die Gelteilchen befinden, in das Gel eingebracht werden können, oder die Silylierungsmittel in Wasser mit demselben oder mit sich selbst reagieren und damit für die Silylierung des Gels nicht mehr zur Verfügung stehen.

Darüber hinaus ist es möglich, organisch modifizierte Gele ohne abschließende Trocknung zum Aerogel in den unterschiedlichsten Bereichen der Technik, wie z.B.

30 in der Chromatographie, in der Kosmetik und im Pharmabereich einzusetzen.

Wie bei der Herstellung von Aerogelen war auch bei der Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen nach Ansicht der Fachwelt ein Austausch des Wassers in den Poren der Gele gegen ein anderes Lösungsmittel notwendig.

- 5 Der Austausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel ist jedoch in jedem Fall sowohl zeit- als auch energie- und kostenintensiv. Desweiteren sind damit hohe sicherheitstechnische Probleme verbunden.

- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen bereitzustellen, bei dem ein gängiges Mittel zur Oberflächenmodifikation verwendet, und auf einen Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel verzichtet werden kann.

- 15 Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) ein Hydrogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und
- c) das in Schritt b) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet.

20

Unter einem Hydrogel wird in die vorliegenden Anmeldung ein Gel verstanden, das in mindestens einem Lösungsmittel dispergiert ist, wobei die flüssige Phase mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 98 Gew.-% Wasser enthält.

25

In Schritt b) wird das Mittel zur Oberflächenmodifikation, vorzugsweise das Silylierungsmittel direkt als Reaktand angeboten, ohne daß vorher ein Austausch des in den Poren enthaltenden Wassers gegen ein organisches Lösungsmittel bzw. CO_2 stattfindet.

30

Das Netzwerk des Hydrogels kann in jeder beliebigen organischen und/oder anorganischen Grundzusammensetzung vorliegen. Bevorzugt ist eine anorganische Grundzusammensetzung auf der Basis von oxidischen Silicium-, Zinn-, Aluminium-,

Gallium-, Indium-, Titan- und Zirkonium-Verbindungen, besonders bevorzugt auf der Basis von oxidischen Silicium-, Aluminium-, Titan- und Zirkoniumverbindungen.

Ganz besonders bevorzugt ist ein silikatisches Hydrogel, das Anteile an Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten kann, insbesondere ein rein

5 silikatisches Hydrogel.

Im folgenden werden zwei bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von Hydrogelen beschrieben, ohne dadurch jedoch die Erfindung einzuschränken.

- 10 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und das Gel mit Wasser
15 gegebenenfalls elektrolytfrei wäscht. Die Polykondensation zum SiO_2 -Gel kann dabei sowohl in einem Schritt als auch mehrstufig erfolgen.

Als Wasserglas wird vorzugsweise Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet.

Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei insbesondere solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man

- 20 Mineralsäuren einsetzt, sind insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Base wird im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt.

Das vorzugsweise aus den oben beschriebenen silikatischen

- 25 Ausgangsverbindungen hergestellte Hydrogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn-, und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung zur Reduktion des
30 Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

Die Herstellung des Hydrogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Lösung durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, durchgeführt werden.

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Diese Alterung kann vor und/oder nach einer oben beschriebenen möglichen Wäsche mit Wasser erfolgen, mit der das Gel im wesentlichen elektrolytfrei gewaschen wird. Die Alterung geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C und insbesondere bei 80 bis 100°C, und zu einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9, und insbesondere 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden und insbesondere 1 Sekunde bis 3 Stunden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO_2 -Gel erhält. Als Wasserglaslösung wird dabei im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.-%ige (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 10 bis 25 Gew.-%ige Wasserglaslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 Gew.-%ige Wasserglaslösung.

Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO_2 bis zu 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn-, und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als Säuren werden im allgemeinen 1 bis 50 Gew.-%ige Säuren verwendet, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

5

Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich, bereits vor dem eigentlichen Mischen einen Teil der Säure in die Wasserglaslösung und/oder einen Teil der Wasserglaslösung in die Säure zu geben. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr weiten Bereich zu variieren.

10

Nach dem Mischen der beiden Lösungen wird bevorzugt ein 5 bis 12 Gew.-%iges SiO_2 -Gel erhalten. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 Gew.-%iges SiO_2 -Gel.

15

Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglaslösung und der Säure zu gewährleisten, bevor sich ein SiO_2 -Gel ausbildet, sollten beide Lösungen vorzugsweise unabhängig voneinander eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen.

20

Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z.B. Mischdüsen.

25

Gegebenenfalls kann bei der Herstellung gleichzeitig ein Formgebungsschritt erfolgen, z.B. durch Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung.

30

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 1 Sekunde bis 30

Minuten.

Das hergestellte Gel wird vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Waschwasser elektrolytfrei ist. Falls eine
5 Alterung des Gels durchgeführt wird, kann das Waschen dabei vor, während, und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei das Gel in diesem Fall vorzugsweise während oder nach der Alterung gewaschen wird.

Zum Waschen kann ein Teil des Wassers durch organische Lösungsmittel ersetzt werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, daß die Salze
10 in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei ebenfalls die zur
15 Herstellung des Hydrogels als bevorzugt genannten Mineralsäuren.

Des weiteren können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titanoxid, Eisenoxide und/oder Zirkonoxid zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur
20 Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern,
25 Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

In Schritt b) wird das aus Schritt a) vorgelegte Hydrogel oberflächenmodifiziert,
30 vorzugsweise oberflächensilyliert. Die Erfindung wird im folgenden anhand der Silylierung ausführlich beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Das Silylierungsmittel kann prinzipiell in jedem Aggregatzustand vorliegen, bevorzugt jedoch in flüssiger Form und/oder als Gas bzw. Dampf.

- 5 Wenn das Silylierungsmittel als Gas und/oder Dampf verwendet wird, liegt die Temperatur des wäßrigen Hydrogels vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100°C und insbesondere zwischen 60 und 100°C. Auch höhere Temperaturen unter Druck sind möglich, damit ein Sieden des Wassers in den Kapillaren des Gels vermieden wird.
- 10 Wird das Silylierungsmittel als Flüssigkeit verwendet, liegt die Temperatur des wäßrigen Hydrogels vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C. Auch höhere Temperaturen unter Druck sind möglich, damit ein Sieden des Wassers in den Kapillaren des Gels vermieden wird.
- 15 Wird das Silylierungsmittel als Gas und/oder Dampf verwendet, kann es während der Reaktion in einem Gasstrom oder in einer ruhenden Gasatmosphäre vorliegen.

Die Temperatur des oder der Silylierungsmittel in der Gasphase kann auch durch Druck oder einen zusätzlichen Gasstrom erhöht werden.

20

- Das Silylierungsmittel kann aber auch in flüssiger Phase vorliegen. Dabei kann es direkt als flüssige Phase eingesetzt werden und/oder sich durch Kondensation eines eingesetzten Gases auf der Oberfläche des Hydrogels bilden. Dabei kann die Temperatur der flüssigen Phase zwischen 0°C und dem Siedepunkt des/der Silylierungsmittel liegen. Gegebenenfalls kann auch unter Druck mit höheren Temperaturen gearbeitet werden.
- 25

- Als Silylierungsmittel können Silane der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 4, vorzugsweise $n = 1$ bis 3, eingesetzt werden, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl, besonders bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl,
- 30

insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten. Bevorzugt verwendet man Trimethylchlorsilan. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet.

Weiterhin können Disiloxane der Formel I als Silylierungsmittel eingesetzt werden,

5



wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

10

15

Bevorzugt wird das lösungsmittelhaltige Gel in Schritt c) mit einem symmetrischen Disiloxan umgesetzt, wobei unter einem symmetrischen Disiloxan ein Disiloxan zu verstehen ist, bei dem beide Si-Atome die gleichen Reste R aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Disiloxane eingesetzt, bei denen alle Reste R gleich sind. Insbesondere verwendet man Hexamethyldisiloxan.

20

Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden.

25

Sind die Silylierungsmittel weitgehend oder ganz wasserunlöslich, wie z.B. Hexamethyldisiloxan (HMDSO), so sind sie von der wäßrigen Phase, die durch das Wasser im und aus dem Gel entsteht, leicht abzutrennen. Dies ermöglicht die einfache Rückführung überschüssiger Reagenzien. Dadurch ist es zum Beispiel durch den Einsatz von Konzentrationen im Überschuß möglich, die Silylierungszeiten zu minimieren.

30

Die für die eigentliche Silylierungsreaktion notwendigen Silylierungsmittel können auch aus anderen Substanzen, vorzugsweise anderen Silylierungsmitteln, generiert werden. Dies kann kurz vor und/oder während der Silylierung erfolgen. Darüber

Darüber hinaus kann dies auch erst unmittelbar vor und/oder während der Reaktion an der inneren Oberfläche des Hydrogels erfolgen. Unter dem Begriff Silylierungsmittel wird hier auch eine Mischung von Stoffen verstanden, die zur eigentlichen Silylierung notwendig sind oder prinzipiell in einem chemischen Gleichgewicht miteinander stehen. Beispielsweise kann die Mischung eine als Katalysator wirkende Säure oder Base enthalten.

Bevorzugte Säuren hierzu sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal-, Essig-, Ameisen- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure und Essigsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden. Als Basen werden im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH und $\text{Al}(\text{OH})_3$ eingesetzt, bevorzugt ist Natronlauge. Die Säuren oder Basen können vor, während und/oder nach der Zugabe des oder der Silylierungsmittel zugegeben werden. Dabei können die Silylierungsmittel zusammen mit den Säuren oder Basen verdampft werden und/oder in der Gasphase zusammengebracht werden. Es ist aber auch möglich, die Säuren oder Basen im Wasser des Hydrogels zu lösen. Eine Reaktion der Silylierungsmittel mit den Säuren oder Basen vor und/oder während der Verdampfung und/oder in der Gasphase ist ebenfalls möglich.

Darüber hinaus kann die Silylierung gegebenenfalls durch einen Katalysator, beispielsweise eine Säure oder Base, der im wäßrigen Gel vorliegt, beschleunigt werden. Als Säuren oder Basen sind dabei bevorzugt die weiter oben ebenfalls als bevorzugt erwähnten.

Zusätzlich zum Silylierungsmittel kann auch mindestens ein Trägergas bzw. Trägergasstrom verwendet werden. Bevorzugt sind dabei chemisch inerte Gase. Besonders bevorzugt ist Stickstoff und Argon, insbesondere Stickstoff. Die Temperaturen des Trägergases liegen dabei im allgemeinen zwischen 20 und 400°C.

Die Silylierung wird so lange durchgeführt, bis der gewünschte Belegungsgrad der

inneren Oberfläche des Hydrogels erreicht ist. Maximal können jedoch nur alle chemisch erreichbaren Oberflächengruppen modifiziert werden.

Durch eine längere Silylierung kann ein vollständiger oder teilweiser Austausch des Wassers in den Poren des Gels gegen das oder die Silylierungsmittel erfolgen.

Ferner kann durch die Wahl der Parameter Temperaturen im und um das Gel, Temperatur, Konzentration, Art des oder der Silylierungsmittel und der Strömungsgeschwindigkeit sowie gegebenenfalls der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des oder der Trägergase der Grad des Austausches des

Wassers in den Poren gegen das oder die Silylierungsmittel sowie der Grad der Trocknung während der Silylierung eingestellt werden.

Wird die Silylierung so durchgeführt, daß ein Teil des Wassers in den Poren des Hydrogels mit dem verwendeten Silylierungsmittel (z.B. Trimethylchlorsilan) zu einer wasserunlöslichen Verbindung (z.B. Hexamethyldisiloxan) reagiert, so wird durch das Molvolumen der gebildeten Verbindung notwendigerweise mindestens ein Teil des Wassers aus den Poren verdrängt. Dies führt während der Silylierung der inneren Oberfläche des Netzwerkes zu einem gleichwertigen, vollständigen oder teilweisen Austausch der Flüssigkeit in den Poren des Hydrogels durch ein wasserunlösliches Medium.

Weiterhin ist ein Trocknen der äußeren Oberfläche der Naßgelpartikel vor der eigentlichen Silylierung möglich. Dies kann nach allen dem Fachmann bekannten Trocknungsmethoden erfolgen, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 200°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakt Trocknung. Bevorzugt ist eine Trocknung der äußeren Oberfläche mittels mindestens einem Gas. Dabei sind alle chemisch inerten Gase bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Stickstoff und Argon, insbesondere Stickstoff.

Die Trocknung der äußeren Oberfläche der Naßgelpartikel kann darüber hinaus

auch durch Verdrängung des Wassers mittels eines im wesentlichen wasserunlöslichen Silylierungsmittels, wie zum Beispiel Hexamethyldisiloxan (HMDSO), erfolgen.

- 5 Vor Schritt c) kann das silylierte Gel gegebenenfalls noch mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt $\leq 0,1$ Gew.-%) und der Wassergehalt des Gels vorzugsweise <5 Gew.-%, besonders bevorzugt <3 Gew.-% und insbesondere <1 Gew.-% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt ist THF als Lösungsmittel. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden.

15

Ferner kann das Gel mit den verwendeten Silylierungsmitteln gewaschen werden. Bevorzugt ist hier Trimethylchlorsilan, Trimethylsiloxan, Hexamethyldisilazan und Hexamethyldisiloxan. Besonders bevorzugt ist Hexamethyldisiloxan. Es können aber auch Gemische der genannten Silylierungsmittel verwendet werden.

20

Grundsätzlich ist es für die anschließende, vorzugsweise unterkritische Trocknung günstig, wenn in den Poren des Gels ganz oder teilweise Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische enthalten sind, die eine niedrige Oberflächenspannung aufweisen. Bevorzugt ist Hexamethyldisiloxan.

25

In Schritt c) wird das silylierte, und gegebenenfalls gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C , besonders bevorzugt 0 bis 150°C , sowie Drücken vorzugsweise von $0,001$ bis 20 bar, besonders bevorzugt $0,01$ bis 5 bar, insbesondere $0,1$ bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird vorzugsweise so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als $0,1$ Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind je nach Modifizierungsgrad ganz oder teilweise hydrophob. Die Hydrophobizität ist

30

dauerhaft.

Das in Schritt b) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, ist aber mit erhöhtem Aufwand verbunden. Die überkritische Trocknung ermöglicht jedoch eine Aerogeldichte von unter 200 kg/m³, vorzugsweise unter 150 kg/m³ und besonders bevorzugt unter 100 kg/m³, bei gleichzeitigem, frei einstellbarem Modifizierungsgrad der inneren Oberfläche.

10

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung im Schritt b) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies kann dadurch geschehen, das man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise ein Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

15

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aerogele sind je nach Modifizierungsgrad ganz oder teilweise hydrophob. Die Hydrophobizität ist dauerhaft. Die erhaltenen Aerogele tragen verfahrensbedingt auf ihrer inneren Oberfläche nur Si-R und/oder Si-OH-Gruppen, jedoch keine Si-OR-Gruppen.

25

Die oben beschriebenen Hydrogele haben verfahrensgemäß auf ihrer inneren Oberfläche Si-OH-Gruppen. Durch die besonders bevorzugte erfindungsgemäße organische Modifizierung mittels Trialkylchlorsilanen und/oder Hexalkyldisiloxanen erfolgt eine vollständige oder teilweise Umsetzung der Si-OH Gruppen auf der inneren Oberfläche zu Si-O-Si(R)₃-Gruppen. Da während des gesamten Verfahrens, im Gegensatz zum Stand der Technik, das Naßgel nicht mit reaktiven

30

Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen (Methanol, Ethanol, Isopropanol, etc.), Ketonen (Aceton, etc.), Ethern (Dimethoxyethan, etc.) oder Tetrahydrofuran in Berührung kommt, ist eine Bildung von Si-OR-Gruppen auf der inneren Oberfläche der Gele nicht möglich.

5

Ferner führt die Gegenwart von organischen Lösungsmitteln während der eigentlichen Silylierung zu einer Anlagerung von organischem Lösungsmittel an die reaktionsfähigen OH-Gruppen des Gels. Dies verhindert eine mögliche vollständige Umsetzung der OH-Gruppen mit dem jeweiligen Silylierungsmittel.

10

Wird, wie in der vorliegenden Erfindung, auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln vollständig verzichtet, können alle für das verwendete Silylierungsmittel räumlich erreichbaren Si-OH Gruppen mit dem Silylierungsmittel reagieren. Dadurch kann ein sehr hoher Belegungsgrad der inneren Oberfläche, der nahe dem theoretisch möglichen Belegungsgrad liegt, erreicht werden.

15

Die erfindungsgemäßen Aerogele finden insbesondere Verwendung als Wärmeisulationsmaterialien.

20

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen bereitzustellen, bei dem man ein gängiges Mittel zur Oberflächenmodifikation verwendet, und auf einen Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel verzichtet werden kann.

25

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen, bei dem man

a) ein Hydrogel vorlegt und

30

b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert.

Die oben zur Herstellung von Aerogelen beschriebene Trocknung der Gele entfällt bei der Herstellung der entsprechenden Naßgele.

Die hergestellten Naßgele weisen die gleichen Merkmale bezüglich ihrer inneren Oberfläche, ihrer Hydrophobizität und ihrem Belegungsgrad auf wie die getrockneten Aerogele. Unterschiede bestehen lediglich hinsichtlich des in den Poren befindlichen Mediums.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Aerogelen wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

10 Beispiel 1

2 l einer Natriumwasserglaslösung (SiO_2 -Gehalt 6 Gew.-% und $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 4 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3 Stunden bei 85°C gealtert.

15

20

a) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1 l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über ein 80°C heißes Naßgel (150 ml) geleitet.

25

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 680 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.

30

b) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1 l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 670 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

5

c) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 10 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

10

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,16 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 625 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.

15

d) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 10 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,135 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 672 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

20

e) Zur Silylierung wird in einem Kolben 1l Trimethylchlorsilan (TMCS) zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

25

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 685 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

30

f) Zur Silylierung wird in einem Kolben 1l Trimethylchlorsilan (TMCS) zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gas über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,115 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 615 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

5

g) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte Essigsäure zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150ml) geleitet.

10 Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 635 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,014 W/mK.

15 h) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte Essigsäure zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,135 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 673 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

20

i) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Trimethylsiloxan (Me₃SiOH)) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende

25 Gasgemisch mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 645 m²/g. Der

30 λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.

Beispiel 2

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen.

- 5 a) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 713 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,012 W/mK.

- 15 b) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet.

Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 715 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

Beispiel 3

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

30

- a) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel

wird aus der HMDSO Phase (106 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

b) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 52,5 g Trimethylchlorsilan (70 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (153 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 666 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

c) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (206 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

d) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 1050 g Trimethylchlorsilan (10 mol) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) wird das Gel hydrophobisiert. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (4,5 mol HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

- e) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 680 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- 5 f) Das Hydrogel wird mit konzentrierter, wäßriger HCl-Lösung so lange gewaschen, bis das Wasser in den Poren des Gels eine 10%-ige HCl-Lösung ist. Zur Silylierung werden 100 g dieses Hydrogels in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) unter Rückfluß erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 656 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.
- 15

20

Beispiel 4

Die Herstellung des Hydrogels erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben.

- 25 a) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (106 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.
- 30 Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 720 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

b) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 52,5 g Trimethylchlorsilan (70 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (153 ml HMDSO)

5 entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 726 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.

10 c) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (206 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem

15 heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 700 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

d) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO)

20 suspendiert und mit 1050 g Trimethylchlorsilan (10 mol) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) wird das Gel hydrophobisiert. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase (4,5 mol HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die

25 spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 712 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.

e) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) 30 Minuten unter Rückfluß

30 erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente

Aerogel hat eine Dichte von $0,13 \text{ g/cm}^3$. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei $714 \text{ m}^2/\text{g}$. Der λ -Wert liegt bei $0,013 \text{ W/mK}$.

- 5 f) Das Hydrogel wird mit konzentrierter wäßriger HCl-Lösung so lange gewaschen, bis das Wasser in den Poren des Gels eine 10%-ige HCl-Lösung ist.

Zur Silylierung werden 100 g dieses Hydrogels in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) unter Rückfluß erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und

10 getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h , 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von $0,11 \text{ g/cm}^3$. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei $702 \text{ m}^2/\text{g}$. Der λ -Wert liegt bei $0,011 \text{ W/mK}$.

- 15 Die Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Naßgelen kann anhand der beschriebenen Ausführungsbeispiele zur Herstellung von Aerogelen näher beschrieben werden, ohne dadurch beschränkt zu werden. Der einzige Unterschied besteht jedoch darin, daß in allen Beispielen die beschriebene Trocknung entfällt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

5

- a) ein Hydrogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und
- c) das in Schritt b) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet.

10

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt.

15

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert ≤ 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und das Gel mit Wasser gegebenenfalls elektrolytfrei wäscht.

20

4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man es aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols erhält.

25

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung IR-Trübungsmittel zusetzt.

30

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und/oder während der Gelherstellung Fasern zusetzt.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Hydrogel, bevor man es in Schritt b) oberflächenmodifiziert, altern läßt.

5 8. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydrogel in Schritt b) oberflächensilyliert.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Silylierungsmittel in flüssiger Form und/oder als Gas bzw. Dampf verwendet.

10

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel mindestens ein Silan der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 4 eingesetzt wird, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, bedeuten.

15

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel Trimethylchlorsilan eingesetzt wird.

20

12. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel mindestens ein Disiloxan der Formel I eingesetzt wird,

25



wobei die Reste unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, bedeuten.

30

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Silylierungsmittel Hexamethyldisiloxan eingesetzt wird.
- 5 14. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Oberflächenmodifikation kurz vor und/oder während der Oberflächenmodifikation, vorzugsweise mittels einer Säure, generiert wird.
- 10 15. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifikation durch einen Katalysator beschleunigt wird.
- 15 16. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) zusätzlich zum Mittel für die Oberflächenmodifikation mindestens ein Trägergas bzw. Trägergasstrom verwendet.
- 20 17. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Wassers in den Poren des Hydrogels mit dem verwendeten Mittel zur Oberflächenmodifikation zu einer wasserunlöslichen Verbindung reagiert.
- 25 18. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die äußere Oberfläche des Hydrogels vor der Oberflächenmodifikation trocknet.
- 30 19. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt c) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.
20. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt c) mit einem Silylierungsmittel wäscht.

21. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel in Schritt c) unterkritisch trocknet.
- 5 22. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 2 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene Gel vor der Silylierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates, der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise einem Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander
- 10 Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.
- 15 23. Aerogele, erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei sind von Si-OR-Gruppen.
24. Verwendung von Aerogelen gemäß Anspruch 23 als Wärmeisulationsmaterial.
- 20 25. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen, bei dem man
- 25 a) ein Hydrogel vorlegt und
b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert.
26. Naßgele, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei sind von Si-OR-Gruppen.
- 30 27. Verwendung von Naßgelen gemäß Anspruch 26 in der Chromatographie, in der Kosmetik und im Pharmabereich.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen durch Oberflächenmodifikation des wäßrigen Gels (ohne vorherigen Lösungsmitteltausch)
5 und anschließender Trocknung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

10

- a) ein Hydrogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und
- c) das in Schritt b) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet,

15 und ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen, desweiteren die Aerogele und die Naßgele an sich, sowie deren Verwendung.